• 研究论文 •

TTF⁺- π 共轭桥-6-氧四联氮阳离子双自由基 NLO 性质的理论研究

李 灼 杜晓凤 麻娜娜 孙世玲 仇永清*

(东北师范大学化学学院 功能材料化学研究所 长春 130024)

摘要 采用量子化学 UPBE1PBE 结合有限场(FF)方法, 对系列 TTF⁺- π 共轭桥-6-氧四联氮阳离子双自由基体系的稳定性, 极化率 α_s 和第一超极化率 β_{tot} 进行研究. 结果表明, TTF⁺-6-氧四联氮阳离子双自由基引入共轭桥后, 随体系共轭性增强, α_s 和 β_{tot} 值均增大(体系 **2S** 的 β_{tot} 值除外). 自旋多重度和构象对双自由基体系的极化率和第一超极化率都有影响, 双自由基体系由单重态转变为三重态时, 极化率减小, 而第一超极化率明显增大. 以体系 **2** 为例, 在单重态时 α_s 和 β_{tot} 值随构象变化较小, 而三重态时 α_s 和 β_{tot} 值随二面角 θ_1 和 θ_2 的增加而减小.

关键词 双自由基体系; 自旋多重度; NLO 性质; UPBE1PBE 方法

Theoretical Study on NLO Properties of TTF⁺- π Conjugated Bridge-verdazyl Cation Diradicals

Li, Zhuo Du, Xiaofeng Ma, Nana Sun, Shiling Qiu, Yongqing*

(Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract The stabilities, polarizabilities α_s and the first hyperpolarizabilities β_{tot} for a series of TTF⁺- π conjugated bridge-verdazyl cation diradicals were investigated by using the UPBE1PBE method combined with the finite field (FF) approach. The results indicate that introducing conjugated bridges to TTF⁺-verdazyl cation diradicals results in the conjugation of systems increasing, and then the α_s and β_{tot} values increasing (except for the β_{tot} value of system **2S**). The spin multiplicity and conformation both have influence on polarizability and the first hyperpolarizability. The polarizabilities of all systems decrease when the diradical systems change from singlet into triplet, while the first hyperpolarizabilities increase obviously. Taking the system **2** for example, the α_s and β_{tot} values change slightly with conformation in singlet, while the α_s and β_{tot} values decrease with increasing of the dihedral angle θ_1 and θ_2 in triplet.

Keywords diradical system; spin multiplicity; NLO property; UPBE1PBE method

自 20 世纪 60 年代激光技术出现以来, 人们对非线性光学(NLO)材料的研究已取得了巨大的进展^[1~4]. 具有 NLO 效应的材料在光电转换、光存储、光纤通讯和光开关等领域有着广泛的应用^[5~7]. 在有机 NLO 材料研究方面, 有机 π 共轭体系受到人们的重视^[8~10], 因为其具有强的电子共轭性, 易被极化, NLO 系数较大并且易于设计. 通过改变有机分子的电荷状态, 增减共轭链长度, 引入供受体等, 可以对其 NLO 效应进行调节. 近年

来, 有机开壳层体系的 NLO 性质逐渐成为人们关注的对象, 有机自由基体系被预测是具有更好 NLO 活性的新型材料. Nakano 研究组^[11~16]对有机自由基体系进行了多方面的探究, 发现电子相关、自旋多重度以及引入外加电场等对体系 NLO 系数有重要影响.

近年来, Polo 等^[17]对系列 TTF⁺- π 共轭桥-1,5-二甲基-6-氧四联氮阳离子双自由基的磁性耦合性质进行了讨论. 其中 TTF⁺是一个阳离子自由基, 有很好的芳香

* E-mail: qiuyq466@nenu.edu.cn

Received September 23, 2011; accepted November 29, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20873017), and the Natural Science Foundation of Jilin Province (No. 20101154).
国家自然科学基金(No. 20873017)、吉林省自然科学基金(No. 20101154)资助项目

性,可以稳定存在,且具有良好的 NLO 特性^[18~20]. 实验^[21]合成的 1,5-二甲基-6-氧四联氮自由基具有较好的热稳定性,人们对这类自由基体系及其衍生物的相关性质做了进一步探讨^[22~24]. 其中孙等^[25]对 6,6'-二氧-3,3'-二四联氮自由基及其衍生物不同构象的 NLO 性质进行了研究,表明该类体系具有较好的 NLO 响应. Suponitsky 等^[26]对具有 D- π -A 结构的系列分子进行理论研究,讨论了不同共轭桥与第一超极化率的关系,得出由乙烯链或芳香环做 π 共轭桥的体系,其第一超极化率明显增大. 基于以上研究结果,本文对系列 TTF⁺⁺- π 共轭桥-6-氧四联氮阳离子双自由基单三重态的极化率和第一超极化率进行计算,讨论共轭桥、自旋多重度和构象对 NLO 性质的影响,以期设计寻找优良 NLO 材料提供理论依据.

1 分子模型与计算方法

以 TTF⁺⁺- π 共轭桥-1,5-二甲基-6-氧四联氮阳离子双自由基体系为基础,考虑到体系中甲基对其性质的规律性影响较小及节省计算时间,体系中 1,5-二甲基-6-氧四联氮自由基上的两个甲基用两个氢原子代替(体系 1). 在体系 1 中分别引入 π 共轭链(一个,二个和三个 C=C),六元环(苯,吡啶)和五元环(吡咯,呋喃和噻吩)为共轭桥得到体系 2~10. 每个体系有单重态(S)和三重态(T)

两种可能的自旋态(图 1). PBE1PBE 方法可以较好地优化开壳层体系的分子构型^[27], 因此本文采用 UPBE1PBE 方法在 6-31+G**基组水平上优化各体系单重态和三重态的几何构型. 相比从头算 HF 方法,杂化泛函在计算非线性光学系数时可得到更为合理的规律. 杂化泛函方法随 HF 交换函数引入比例增加二阶非线性光学系数减小^[28]. 常见的 B3LYP 泛函含有 20%的 HF 交换量,对一些有机物的 β 值计算偏大^[29], HF 交换量太大,如杂化泛函 BHandHLYP (50%HF 交换量)得到的 β 值规律不稳定, PBE1PBE 泛函(25%的 HF 交换)对 β 值的估算相对合理^[30]. 本文采用 PBE1PBE 方法对系列阳离子双自由基分子的 NLO 性质进行预测. 在优化得到各体系不同自旋态的稳定构型后,结合有限场(FF)方法,计算各体系的极化率和第一超极化率分量. 全部计算采用 Gaussian 09W^[31]程序包.

FF 方法是目前应用较多的计算体系 NLO 系数的方法^[32~35]. 在均匀的静电场中,分子的能量可按 Taylor 级数展开为^[36]:

$$E=E^{(0)}-\mu_i F_i-\alpha_{ij} F_i F_j-\beta_{ijk} F_i F_j F_k-\gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l-\dots (1)$$

上式中,各下标取遍直角坐标 x, y 和 z , $E^{(0)}$ 为无外场时分子的能量, F_i 为外电场在 i 方向的分量, μ_i 为偶极矩

图 1 TTF⁺⁺- π 共轭桥-6-氧四联氮阳离子双自由基体系的几何结构

Figure 1 Geometrical structures of the TTF⁺⁺- π conjugated bridge-verdazyl cation diradical systems

向量的分量, α_{ij} 为极化率分量, β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 分别为分子第一和第二超极化率分量. 通过计算一系列不同电场下的总能量, 得到一组方程, 联立求解可得到 μ_i , α_{ij} , β_{ijk} 和 γ_{ijkl} 的值. 利用公式(2)和(3)^[37,38]可计算得到 α_{ij} 的平均值 α_s 和 β_{ijk} 总有效值 β_{tot} .

$$\alpha_s = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3 \quad (2)$$

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3)$$

其中 $\beta_i = \beta_{iii} + \sum_{i \neq j} [(\beta_{ijj} + 2\beta_{jji}) / 3]$, $i, j = x, y, z$.

2 计算结果与讨论

2.1 体系的几何结构及稳定性

采用 UPBE1PBE/6-31+G**方法优化所有阳离子双自由基体系不同自旋多重度下的几何结构. 优化后单三重态的相对能量 E , 桥连键 C(1)—C(2), C(3)—C(4) 键长以及 TTF⁺ 与共轭桥的二面角 $\theta(1)$ 列于表 1. 由表 1 可知, 体系 6 和 7 的单重态较稳定, 而其它体系的三重态较稳定. 这与文献[17]采用 UB3LYP 方法在 6-31G**和 6-311++G**基组下计算所得的能量关系基本一致, 只有体系 1 用这两种计算方法得到的单三重态稳定性不同. 比较文献[17]和本文的计算结果看出, 体系 1 单三重态能量相差非常小, 且 PBE1PBE 和 B3LYP 两种方法优化的几何构型和能量会有一些区别, 这可能是不同计算方法得到体系 1 单三重态的稳定性规律不同的因素.

由表 1 中的数据可知, 在单三重态下体系 1~4 呈平面结构; 体系 5 和 6 由于 TTF⁺ 与共轭桥上的氢原子相互排斥, 破坏了分子的平面性; 体系 7 由于 N 原子替代

了苯环上的 C—H, 空间位阻减弱, 呈现平面结构; 体系 8 和 10 在 TTF⁺ 与共轭桥之间存在较大排斥作用, 使其二面角发生较大扭曲; 体系 9 仍保持着平面性, 这可能是由于 O 原子体积较小且易与 TTF⁺ 上的氢原子形成氢键. 从表 1 还可以看出, 体系桥连键 C(1)—C(2), C(3)—C(4) 的长度与共轭桥类型有关. 体系 1 引入共轭链和五元环时桥连键较短, 引入六元环时桥连键较长. 体系 2~4 随共轭链的增加, 共轭性逐渐增强, 相应的桥连键 C(1)—C(2), C(3)—C(4) 键长依次减小. 共轭桥为六元环和五元环的体系 5~7, 8~10 的桥连键 C(1)—C(2), C(3)—C(4) 逐渐增长. 各体系在三重态时的桥连键长大于或等于单重态时的键长. 可见体系共轭桥和自旋多重度的改变对构型有一定的影响, 可能对双自由基体系的 NLO 性质产生影响.

2.2 体系的极化率

表 2 列出了各体系在不同自旋态下的极化率分量 α_{xx} , α_{yy} 及 α_{zz} 和平均值 α_s . 由表 2 看出, 在单重态时, 有共轭桥连接的体系 2S~10S 与体系 1S 相比, 均具有较大的 α_s 值, 这体现了体系共轭性增强, 极化率增大的特点. 引入不同的共轭桥, α_s 值变化不同. 链状共轭桥体系 2S~4S 的 α_s 值依次增大, 即极化率随共轭性增强而增大; 六元环和五元环作共轭桥时, 体系 5S~7S, 8S~10S 的 α_s 值相差不大, 且与体系 3S 的 α_s 值接近. 在三重态时, 各体系 α_s 值的变化规律与单重态基本一致, 而体系 8T, 10T 与 8S, 10S 的 α_s 值大小顺序不同, 这可能是由于从单重态转变到三重态时, 体系 10 在 z 方向上键长和键角的变化比体系 8 明显, 从而使 α_{zz} 分量的变化较大, 造成体系 8 和 10 在单三重态下的变化趋势不同. 从表 2 还得知, 体系单重态的 α_s 值大于三重态, 约为三

表 1 体系单三重态的相对能量 E (kJ·mol⁻¹), 桥连键键长(nm)和二面角(°)

Table 1 The relative energy E (kJ·mol⁻¹), bridge-linked bond length (nm) and dihedral angle (°) of the systems in singlet and triplet

System	Singlet(S)				Triplet(T)			
	E	C(1)—C(2)	C(3)—C(4)	$\theta(1)$	E	C(1)—C(2)	C(3)—C(4)	$\theta(1)$
1	0	0.1463	0.1463	0.0	-0.230	0.1464	0.1464	0.0
2	0	0.1440	0.1454	0.0	-2.197	0.1443	0.1457	0.0
3	0	0.1434	0.1451	0.0	-2.908	0.1437	0.1454	0.0
4	0	0.1428	0.1449	0.0	-3.820	0.1431	0.1454	0.0
5	0	0.1461	0.1477	-33.8	-0.669	0.1462	0.1478	-34.9
6	0	0.1465	0.1480	-35.3	0.285	0.1465	0.1480	-34.6
7	0	0.1473	0.1485	0.0	0.368	0.1473	0.1485	0.0
8	0	0.1430	0.1454	-20.5	-1.674	0.1431	0.1456	-20.3
9	0	0.1430	0.1454	0.1	-1.602	0.1431	0.1456	0.0
10	0	0.1439	0.1458	20.7	-1.197	0.1440	0.1460	21.2

表 2 所有体系不同自旋态的极化率 α (10^{-23} esu)
 Table 2 Polarizabilities α (10^{-23} esu) of all systems in the different spin states

System	Singlet(S)				Triplet(T)			
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_s	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_s
1	3.910	1.390	9.935	5.078	3.148	1.372	5.865	3.462
2	6.484	1.577	13.336	7.132	4.449	1.553	7.812	4.605
3	10.714	1.758	16.536	9.669	6.942	1.736	10.823	6.500
4	16.257	1.941	20.048	12.749	11.047	1.919	14.958	9.308
5	7.286	2.154	19.496	9.646	4.542	2.041	9.465	5.350
6	3.983	2.905	19.455	8.781	3.798	2.333	8.183	4.771
7	4.158	1.812	19.493	8.488	4.052	1.790	8.235	4.692
8	4.024	1.975	19.987	8.662	3.786	1.856	12.721	6.121
9	3.768	1.731	19.938	8.479	3.676	1.712	11.923	5.770
10	4.819	1.980	20.703	9.167	4.043	1.947	11.613	5.868

表 3 所有体系不同自旋态的第一超极化率 β (10^{-30} esu)
 Table 3 The first hyperpolarizabilities β (10^{-30} esu) of all systems in the different spin states

System	Singlet(S)				Triplet(T)			
	β_x	β_y	β_z	β_{tot}	β_x	β_y	β_z	β_{tot}
1	1.488	0.161	20.480	20.535	20.101	0.000	-60.022	63.299
2	-4.034	0.265	14.473	15.027	140.838	-0.021	-286.252	319.023
3	-12.770	-0.422	31.279	33.788	508.500	-0.010	-786.077	936.213
4	-22.451	-0.939	53.342	57.881	1112.735	-0.027	-1420.181	1804.192
5	-3.520	1.768	26.255	26.549	203.228	13.558	-485.603	526.590
6	-4.341	-0.293	39.687	39.924	22.454	10.337	-114.953	117.581
7	-6.005	-0.083	41.282	41.717	8.694	-0.006	-115.412	115.740
8	-7.150	-0.013	45.428	45.987	159.366	23.452	-757.128	774.076
9	-7.455	0.542	38.603	39.320	91.015	-2.405	-690.238	696.219
10	-7.048	-1.213	37.197	37.878	193.854	-3.671	-698.401	724.816

重态的 1.4~1.8 倍,其中以六元环为共轭桥的体系 5~7 在单重态下 α_s 值约为三重态的 1.8 倍,说明以六元环为共轭桥的体系,其 α_s 值更容易受自旋多重度的影响.由此表明,双自由基体系的极化率与共轭桥的类型和自旋多重度相关.

2.3 体系的第一超极化率

结合 FF 方法计算得到体系 1S(T)~10S(T)的第一超极化率的各个分量,由公式(3)计算得出第一超极化率在 x , y , z 三个方向上的分量和总有效值 β_{tot} ,列于表 3.由表 3 可知, β_{tot} 值的主要贡献来自于 x 和 z 轴方向,且 β_z 的贡献相对较大.以下结合前线分子轨道分析共轭桥类型和自旋多重度对第一超极化率的影响.

2.3.1 共轭桥对第一超极化率的影响

由前面讨论可知,所有体系在单三重态能量相差不大,为方便讨论,本文选取各体系的单重态分析共轭桥对 β_{tot} 值的影响.从表 3 可以看出,体系 2S~4S 随着共轭链的增长,电子离域效应增加,第一超极化率应依次

增大.而体系 2S 的 β_{tot} 值较体系 1S 减小,这种现象可以从前线分子轨道组成进行分析.图 2 给出了体系 1S 和 2S 的 α 最高占据分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)的组成情况.研究表明,分子中电荷转移明显,则跃迁矩相对较大,从而对 β_{tot} 值贡献较大^[20,39,40].从图 2 可以看出,体系 1S 的 α HOMO 几乎全部集中在 6-氧四联氮自由基部分, α LUMO 主要分布在 TTF⁺上,前线分子轨道间发生电子跃迁时,电荷几乎全部从 6-氧四联氮自由基转移到 TTF⁺上,分子偶极矩变化较明显,即跃迁矩较大,因此体系 1S 的 β_{tot} 值也相应较大;体系 2S 的 α HOMO 平均分布在分子的共轭面上, α LUMO 主要集中在 TTF⁺右半部分,共轭链和 6-氧四联氮自由基上,电子发生跃迁时,只有部分电荷从 TTF⁺向共轭链和 6-氧四联氮自由基转移,分子偶极矩变化不明显,即跃迁矩较小,因而体系 2S 的 β_{tot} 值较 1S 小.

从表 3 可知,引入六元环和五元环的体系 5S~10S

图2 部分体系的前线分子轨道组成

Figure 2 The frontier molecular orbital composition of partial systems

的 β_{tot} 值较体系 1S 增大. 体系 6S 与 5S 相比, 其两个自由基基团相距较近, π 电子离域效应好, 因此体系 6S 的 β_{tot} 值大于 5S. 体系 7S 的 β_{tot} 值较 6S 稍有增大, 这主要是由于体系 7S 的几何结构呈平面, 共轭性较强, 且 N 原子的引入对 β_{tot} 值也有一定影响. 体系 8S~10S 的两个自由基基团由不同的五元芳香杂环连接, 其第一超极化率呈现减小的趋势, 这说明杂环共轭桥中杂原子的不同对 β_{tot} 值有一定的影响. 由以上讨论可知, 共轭桥的类型可以调节此类阳离子双自由基的第一超极化率.

2.3.2 自旋多重度对体系第一超极化率的影响

由表 3 看出, 双自由基体系在三重态下的 β_{tot} 值较单重态明显增大, 表明这类体系的第一超极化率受自旋多重度的影响明显. 十个体系中, 含有链状共轭桥体系的 β_{tot} 值变化较大, 其中体系 4 变化最明显, β_{tot} (4T) 约为 β_{tot} (4S) 的 30 倍. 结合图 2 可知, 体系 4S 和 4T 的 αLUMO 都主要分布在共轭链及其邻近的原子上, 不同的是体系 4S 的 αHOMO 在整个分子骨架上都有分布, 而体系 4T 的 αHOMO 全部集中于 6-氧四联氮自由基, 发生电子跃迁时体系 4T 的电荷转移程度明显大于 4S, 则体系 4T 的偶极矩改变较明显, 即跃迁矩较大, 其三重态的 β_{tot} 值大. 在六元环和五元环为共轭桥的体系中, β_{tot} 值变化最明显的分别是体系 5 和 10, 其三重态的 β_{tot} 值分别是单重态的约 20 倍. 从图 2 看出, 体系 5S 和 5T 的 αHOMO 均分布在 6-氧四联氮自由基上, 体系 5S 的 αLUMO 主要分布在 TTF⁺ 上, 而体系 5T 的 αLUMO 集中于 TTF⁺ 和苯环, 发生 αHOMO 到 αLUMO 电子跃

迁时, 体系 5T 的电荷转移程度较体系 5S 更明显, 因此体系 5T 具有较大的 β_{tot} 值. 体系 10S 的 αHOMO 和 αLUMO 在整个分子上均有分布, 电子跃迁时只有少量电荷转移. 体系 10T 的 αHOMO 分布在 6-氧四联氮自由基上, αLUMO 主要分布在 TTF⁺ 右半部分和噻吩环, 电子跃迁时发生明显的从 6-氧四联氮自由基向噻吩环和 TTF⁺ 的电荷转移, 可见体系 10T 的电荷转移程度较 10S 更明显, 则偶极矩改变明显, 即跃迁矩较大, 所以导致 10T 的 β_{tot} 值较大. 由上述讨论可知, 随着阳离子双自由基体系自旋多重度的增加, 体系前线分子轨道间的电荷转移程度增强, 第一超极化率也随之增大.

2.4 扭转角对体系极化率和第一超极化率的影响

α_s 和 β_{tot} 值对体系的共轭性和电子离域程度有很大的依赖性, 体系的构型发生变化, 其极化率和第一超极化率值随之发生改变. 以实验合成的体系 2^[41] 为例, 在得到稳定构型的基础上, 其他几何结构参数不变, 只改变 TTF⁺ 与共轭桥之间的二面角(θ_1)及 6-氧四联氮自由基与共轭桥之间的二面角(θ_2)(见图 1), 讨论体系单三重态下不同构象时 α_s 和 β_{tot} 值的变化. 选取二面角 θ_1 或 θ_2 从 0° 到 90°, 每增加 15° 计算体系 2S 和 2T 的极化率和第一超极化率. 体系 2S 和 2T 的 α_s 值和 β_{tot} 值随 θ_1 或 θ_2 的变化如图 3 所示. 体系 2 在单重态时(如图 3 (2S-1)和图 3 (2S-2)), 随着 θ_1 的增加 α_s 值随之变大, 而 θ_2 的变化对 α_s 值基本没有影响. 对于 β_{tot} 值, 二面角 θ_1 从 0° 变到 15° 时, β_{tot} 值增大, 之后 θ_1 从 15° 到 75° 区间

图3 不同自旋态下体系2的极化率和第一超极化率与二面角的关系

Figure 3 The relationship between the polarizability and first hyperpolarizability of the system 2 and dihedral angle in the different spin states

内, β_{tot} 值基本不变化, 二面角变为 90° 时, β_{tot} 值有所减小; 而随着 θ_2 的改变, β_{tot} 值呈现较为曲折的变化, 其最大值和最小值相差约 4×10^{-30} esu. 图 3(2S-1) 和图 3(2S-2) 总体表明, α_s 和 β_{tot} 值随二面角 θ_1 或 θ_2 的增加变化不明显, 可见体系 2 在单重态时共轭性较弱, 两个自由基间的相互耦合作用很小. 在三重态时[如图 3(2T-1) 和图 3(2T-2)], α_s 和 β_{tot} 值随二面角 θ_1 和 θ_2 的变化呈现了相同的规律, 即随二面角的增加而减小. 二面角 θ_1 和 θ_2 从 0° 变到 90° 时, α_s 值分别降低了 0.73×10^{-23} esu 和 0.70×10^{-23} esu, β_{tot} 值分别降低了 276×10^{-30} esu 和 258×10^{-30} esu, 二面角 θ_1 和 θ_2 对 α_s 和 β_{tot} 值影响程度几乎一样, 可见体系 2 在三重态时共轭性很强, 两个自由基基团的相互作用也很大. 由以上讨论可知, 双自由基体系在不同自旋态时, 其共轭性及自由基间的相互耦合能力明显不同, 从而影响了体系构象与 NLO 性质的关系.

3 结论

采用量子化学 UPBE1PBE 方法, 对系列 $\text{TTF}^{+ \cdot}$ - π 共轭桥-6-氧四联氮阳离子双自由基体系的几何结构, 稳定性, 极化率和第一超极化率进行理论研究. 分析结果表明, 不同共轭桥连接的双自由基体系单三重态稳定性规律不同, 以六元环间位连接的双自由基体系 6, 7 单重

态稳定, 其余体系三重态稳定; 在 $\text{TTF}^{+ \cdot}$ -6-氧四联氮阳离子双自由基引入链状和芳香环共轭桥可增强 π 电子离域效应, 使其极化率 α_s 和第一超极化率 β_{tot} 值增大; 计算的双自由基体系三重态的 α_s 值较单重态小, 而 β_{tot} 值则是三重态明显大于单重态. 通过讨论双自由基体系构象对极化率和第一超极化率的影响得知, 单重态时 α_s 和 β_{tot} 值随构象变化不明显; 而在三重态时, 随二面角 θ_1 或 θ_2 由 0° 增加到 90° , α_s 和 β_{tot} 值逐渐减小. 因此, 通过改变共轭桥类型, 自旋多重度和构象可以调节此类阳离子双自由基体系的 NLO 响应.

References

- 1 Prasad, P. N.; Williams, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1991**.
- 2 Marder, S. R.; Perry, J. W. *Science* **1994**, 263, 1706.
- 3 Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
- 4 Li, Q.-Q.; Qin, J.-G.; Li, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 1337 (in Chinese). (李倩倩, 秦金贵, 李振, 有机化学, **2011**, 31, 1337.)
- 5 Kang, H.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; Clays, K.; Song, K.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6194.
- 6 Nalwa, H. S. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 341.
- 7 Kawata, S.; Sun, H. B.; Tanaka, T.; Takada, K. *Nature*

- 2001, 412, 697.
- 8 Breitung, E. M.; Shu, C.-F.; McMahon, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1154.
 - 9 Andreu, R.; Blesa, M. J.; Carrasquer, L.; Garin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Alcalá, R.; Casado, J.; Delgado, M. C. R.; Navarrete, J. T. L.; Allain, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8835.
 - 10 Liu, H.-B.; Qiu, Y.-Q.; Sun, S.-L.; Liu, C.-G.; Sun, X.-N. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 2509 (in Chinese).
(刘海波, 仇永清, 孙世玲, 刘春光, 孙晓娜, 化学学报, **2010**, 68, 2509.)
 - 11 Nakano, M.; Yamada, S.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 221.
 - 12 Champagne, B.; Botek, E.; Nakano, M.; Nitta, T.; Yamaguchi, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 114315.
 - 13 Nakano, M.; Kishi, R.; Ohta, S.; Takebe, A.; Takahashi, H.; Furukawa, S.; Kubo, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 74113.
 - 14 Ohta, S.; Nakano, M.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kishi, R.; Nakagawa, N.; Champagne, B.; Botek, E.; Takebe, A.; Umezaki, S.; Nate, M.; Takahashi, H.; Furukawa, S.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3633.
 - 15 Nakano, M.; Champagne, B.; Botek, E.; Ohta, K.; Kamada, K.; Kubo, T. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 154302.
 - 16 Nakano, M.; Minami, T.; Yoneda, K.; Muhammad, S.; Kishi, R.; Shigeta, Y.; Kubo, T.; Rougier, L.; Champagne, B.; Kamada, K.; Ohta, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1094.
 - 17 Polo, V.; Alberola, A.; Andres, J.; Anthony, J.; Pilkington, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 857.
 - 18 Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1372.
 - 19 Liu, C. G.; Guan, W.; Song, P.; Yan, L. K.; Su, Z. M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6548.
 - 20 Liu, C. G.; Guan, X. H.; Su, Z. M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 6024.
 - 21 Fico Jr., R. M.; Hay, M. F.; Reese, S.; Hammond, S.; Lambert, E.; Fox, M. A. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9386.
 - 22 de Graaf, C.; Sousa, C.; de P. R. Moreira, I.; Illas, F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 11371.
 - 23 Rota, J.-B.; Norel, L.; Train, C.; Amor, N. B.; Maynaud, D.; Robert, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 130, 10380.
 - 24 Rota, J.-B.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1230.
 - 25 Sun, X.-N.; Qiu, Y.-Q.; Sun, S.-L.; Du, Y.-Q.; Su, Z.-M. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 1718 (in Chinese).
(孙晓娜, 仇永清, 孙世玲, 杜艳青, 苏忠民, 化学学报, **2009**, 67, 1718.)
 - 26 Suponitsky, K. Y.; Liao, Y.; Masunov, A. E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10994.
 - 27 Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
 - 28 Champagne, B.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4755.
 - 29 Machado, A. E. de A.; De Sousa, L. A.; Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, 49, 1410.
 - 30 Ma, N. N.; Yang, G. C.; Sun, S. L.; Liu, C. G.; Qiu, Y. Q. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2380.
 - 31 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision A. 1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
 - 32 Dehu, C.; Meyers, F.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6198.
 - 33 Qiu, Y. Q.; Qin, C. S.; Su, Z. M.; Yang, G. C.; Pan, X. M.; Wang, R. S. *Synth. Met.* **2005**, 152, 273.
 - 34 Qiu, Y. Q.; Fan, H. L.; Sun, S. L.; Liu, C. G.; Su, Z. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 83.
 - 35 Du, X.-F.; Sun, S.-L.; Liu, H.-B.; Sun, X.-N.; Qiu, Y.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1387 (in Chinese).
(杜晓凤, 孙世玲, 刘海波, 孙晓娜, 仇永清, 化学学报, **2011**, 69, 1387.)
 - 36 McLean, A. D.; Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1927.
 - 37 Champagne, B. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 261, 57.
 - 38 Prigogine, I.; Rice, S. A. In *Advances in Chemical Physics*, Vol. 104, Ed.: Bishop, D. M., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1998**, pp. 1~40.
 - 39 Romaniello, P.; D'Andria, M. C.; Lelj, F. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 5838.
 - 40 Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
 - 41 Chahma, M.; Macnamara, K.; van der Est, A.; Alberola, A.; Polo, V.; Pilkington, M. *New J. Chem.* **2007**, 31, 1973.